

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Année scolaire 1902-1903. — N° 72

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR LES
PHÉNOMÈNES ÉLECTROLYTIQUES
POLAIRES ET INTERPOLAIRES
dans les Tissus

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 17 Décembre 1902

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

PAR

Eugène GILET

ÉLÈVE A L'ÉCOLE DU SERVICE DE SANTÉ MILITAIRE DE LYON

Né le 13 Mai 1878, à Sainte-Austreberte (Seine-Inférieure)



LYON

IMPRIMERIE WALTENER & C^{ie}, SUCCESSIONS DE MOUGIN-RUSAND

3, Rue Stella, 3

1902

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR LES
PHÉNOMÈNES ÉLECTROLYTIQUES
POLAIRES ET INTERPOLAIRES
dans les Tissus

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Année scolaire 1902-1903. — N° 72

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR LES
PHÉNOMÈNES ÉLECTROLYTIQUES

POLAIRES ET INTERPOLAIRES

dans les Tissus

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 17 Décembre 1902

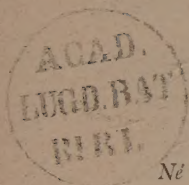
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

PAR

Eugène GILET

ÉLÈVE A L'ÉCOLE DU SERVICE DE SANTÉ MILITAIRE DE LYON

Né le 13 Mai 1878, à Sainte-Austreberte (Seine-Inférieure)



LYON

IMPRIMERIE WALTENER & C^e, SUCCESSIONS DE MOUGIN-RUSAND

3, Rue Stella, 3

1902

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET.	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESEUR.
CROLAS.	QUESTEUR.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PAULET, CHAUVÉAU

PROFESSEURS

Cliniques médicales	}	MM. LÉPINE.
Cliniques chirurgicales		BONDET.
Clinique obstétricale et Accouchements		BARD.
Clinique ophtalmologique.		PONCET.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques		JABOULAY.
Clinique des maladies mentales		FOCHIER.
Clinique des maladies des enfants		GAYET.
Physique médicale		GAILLETON.
Chimie médicale et pharmaceutique		PIERRET.
Chimie organique et Toxicologie.		WEILL.
Matière médicale et Botanique.		MONOYER.
Parasitologie		HUGOUNENQ.
Anatomie		CAZENEUVE.
Anatomie générale et Histologie		FLORENCE.
Physiologie		LORTET.
Pathologie interne		TESTUT.
Pathologie externe		RENAUT.
Pathologie et Thérapeutique générales.		MORAT.
Anatomie pathologique		TEISSIER.
Médecine opératoire.		AUGAGNEUR.
Médecine expérimentale et comparée		MAYET.
Médecine légale		TRIPRIER.
Hygiène		POLLOSSON (M.)
Thérapeutique		ARLOING.
Pharmacologie		LACASSAGNE.
		COURMONT (J.).
		SOULIER.
		CROLAS.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des femmes	MM. POLLOSSON (A.), agrégé
Maladie des voies urinaires.	CHANDELUX, —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS, —
Propédeutique médicale	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale	ROLLET, —
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN, —
Anatomie pathologique	DEVIC, —
Physiologie	DOYON, —
Accouchements.	FABRE, —
Botanique.	BEAUVISAGE, —

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX.	SIRAUD.	BÉRARD.	VILLARD.
COLLET.	DURAND.	SAMBUC.	TIXIER.
BOYER.	PIC.	BORDIER.	FABRE.
BARRAL.	PAVIOT.	COURMONT (P.).	REGAUD.
MOREAU.	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN.	CAUSSE (Ch.).
VALLAS			

M. BEAUDUN, Secrétaire

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. PONCET, Président; M. COLLET, Assesseur;
MM. BORDIER et COURMONT, P. Agrégés.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Je dédie ces quelques pages. Je
voudrais pouvoir plus encore pour
leur témoigner toute ma recon-
naissance et toute mon affection.

A MES SŒURS

Hommage de mon affection la
plus tendre.

MEIS ET AMICIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR A. PONCET

Professeur de Clinique Chirurgicale

Chevalier de la Légion d'Honneur

Membre correspondant de l'Académie de Médecine

A M. LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BORDIER

M. le Professeur Poncet a bien voulu accepter la présidence de cette thèse. Nous ne saurions trop le remercier de l'honneur qu'il nous fait.

C'est à M. le Professeur agrégé Bordier que revient l'idée première de ce travail. Ce sont ses propres observations sur les phénomènes qui accompagnent le renversement du courant après l'électrolyse qui nous ont conduit à rechercher la cause de ces phénomènes à en donner l'explication et à faire quelques recherches sur les courants de polarisation.

Qu'il nous permette de le remercier publiquement de la bienveillance avec laquelle il nous a toujours accueilli et des indications si précieuses qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer en électrothérapie.

Aux souvenirs de nos premières années d'études, restent toujours attachés ceux des leçons de nos Professeurs de Lyon et de Rouen. Que MM. les Professeurs Lecaplain et Cerné de Rouen, nous permettent particulièrement de les remercier de leur constante sollicitude à notre égard.

Nos Professeurs de la Faculté de Lyon nous ont toujours rendu la tâche facile par leurs maîtresses leçons. Elles resteront toujours notre meilleur guide dans la carrière où nous allons entrer.

Nous n'oublierons jamais tout ce que nous devons à MM. les Médecins Majors Répétiteurs de l'École du Service de Santé Militaire et en particulier à M. le Médecin Major Bernard, Professeur agrégé au Val-de-Grâce. Qu'ils nous permettent de leur exprimer publiquement le sentiment de notre plus vive et plus sincère reconnaissance.

INTRODUCTION

L'électrolyse, tant au point de vue physique pur qu'au point de vue électrothérapique, a été, ces dernières années, l'objet de tant de travaux et de tant d'études que nous ne pouvons avoir la prétention d'en présenter ici une analyse complète. Nous nous contenterons d'en exposer certains points de vue particuliers. Nous réserverons une grande place aux recherches les plus récentes concernant les phénomènes de polarisation et nous exposerons les résultats, et les conclusions que nous croyons pouvoir en tirer, de quelques expériences que nous avons entreprises à l'instigation de M. le Professeur agrégé Bordier pour éclaircir un point jusqu'ici laissé dans l'ombre.

Cette étude comprendra l'exposé de la théorie des Ions. Puis nous verrons comment il nous semble logique d'expliquer certaines anomalies observées au cours de l'électrolyse des tissus après le renversement du courant.

Enfin nous présenterons une étude des phénomènes polaires et interpolaires où nous verrons quelle valeur il convient d'attribuer à la force électromotrice des courants polaires et interpolaires.

CHAPITRE PREMIER

Entrée de l'Electrolyse dans la pratique électrothérapique

L'électrolyse est employée depuis longtemps en thérapeutique. Déjà avant 1860, Ciniselli avait étudié l'action destructive de l'électrolyse sur les tissus, et avait eu l'idée de l'appliquer à la cure des anévrysmes par coagulation du sang. En 1860, il fit une communication à la Société de chirurgie de Paris, où il distingua nettement la cautérisation par action chimique dans l'électrolyse, de la cautérisation calorifique, et où il établit le mode de formation des escharres, ainsi que la distinction à établir entre les caractères qu'elles présentent à chaque électrode.

Un peu plus tard, Nélaton, en électrolysant des tissus animaux pour se rendre compte du parti qu'on pouvait tirer de l'électrolyse pour le traitement des polypes naso-pharyngiens, indiquait les différences qu'il observait entre les effets produits aux deux aiguilles, les modifications produites dans la masse du tissu opéré, la production et l'élimination d'une escharre aux points atteints par le courant.

Dans la suite, de nombreux travaux se présentaient sur le même sujet. Malheureusement, on n'y peut trouver les indications nécessaires à l'appréciation d'une telle méthode qui ne faisait encore partie que du domaine de l'empirisme. En effet, aucune mention exacte n'était faite de l'intensité du courant employé, non plus que de la quantité d'électricité qui passait dans les tissus, données pourtant bien nécessaires pour attribuer à une expérience son caractère spécial d'opération sérieuse et vraiment scientifique.

On vit même mieux. Non content de négliger ces sages précautions, Voltolini lui-même, dans le but d'économie et de simplification dans la technique, s'éleva contre l'emploi du galvanomètre dans le circuit : « l'usage de ce galvanomètre, dit-il, s'explique pour les expériences de physiologie, mais n'a aucune valeur pour les applications pratiques ». C'était vraiment trop simplifier, et on ne peut que regretter de n'avoir eu pendant très longtemps, pour toute indication — et on sait aujourd'hui le peu de cas qu'il faut en faire — que celle du nombre et de la nature des éléments employés comme source de courant. Il faut arriver jusqu'en 1889 avec Küttner, pour avoir une indication exacte de l'intensité employée et de la durée du courant, c'est-à-dire, de la quantité d'électricité dont on usait.

C'est à partir de ce moment qu'on finit par se convaincre de l'utilité de ces données ; et, dans la généralité des travaux parus depuis cette époque, elle se trouvait toujours indiquée. C'est aussi à partir de cette époque que l'on comprend combien il est néces-

saire de connaître exactement l'action de l'électrolyse sur les tissus animaux et ses lois d'application, avant de poser la question de son emploi rationnel en thérapeutique. Alors l'expérimentation et l'application thérapeutique marchent de pair, la physique et la physiologie se donnant la main. La distinction établie déjà par Nélaton entre les escharres du pôle $+$ et celles du pôle $-$ amènent l'emploi systématique et raisonné de telle ou telle aiguille, suivant l'effet qu'on veut obtenir. La mise en liberté d'acides à l'aiguille $+$ amène les thérapeutes et surtout parmi eux les gynécologues à l'emploi d'électrodes solubles, c'est-à-dire en métaux attaqués par ces acides ($\text{Cu} - \text{Zn}$) pour la guérison d'une foule d'affections utérines. La formation de bases à l'électrode négative conduit Fort à l'électrolyse linéaire des rétrécissements organiques en général, et en particulier des rétrécissements de l'urèthre. Ces mêmes observations entraînent le rejet pour la galvanisation d'électrodes en métaux attaquables dont les sels peuvent être toxiques pour l'organisme. Bientôt, l'étude hypothétique, puis expérimentale des phénomènes intercellulaires, conduit à la théorie des ions, qu'on admet liés aux masses électriques, ainsi qu'à la théorie de la cataphorèse, qui, après avoir longtemps captivé physiciens et physiologistes, finit par recevoir le coup de grâce de la main de M. Labatut (1893 — 1894), mais non sans abandonner à la seule théorie de la marche des ions le mode si intéressant de pénétration des médicaments solubles à l'intérieur de l'organisme par l'électrolyse. En même temps, l'usage du galvanomètre cédant bien-

tôt la place en pratique au milliampèremètre, permet la constatation et l'étude spéciale des courants dits de polarisation, soit polaires, soit interpolaires, dont on s'occupe de mesurer l'intensité et la force électromotrice.

Enfin la constatation très nette des phénomènes d'électrolyse à l'intérieur des tissus soumis à l'application de la galvanisation offre encore un nouveau sujet d'études si minutieuses et d'une importance telle au point de vue thérapeutique, qu'elles ont conduit à dire que « les effets de polarisation font des courants galvaniques un excitant perfide ». (Roux, Soc. de biol. 93).

Nous voyons donc encore une fois de plus qu'ici, comme partout ailleurs, les sciences médicales doivent se prêter un mutuel appui. La thérapeutique rationnelle ne peut se passer des expériences de laboratoires de toutes sortes. Le jour où Voltolini refusait les indications que pouvait lui fournir le galvanomètre, il se refusait à lui-même le bénéfice de quelque nouvelle découverte importante. Et au fond, on peut dire que l'électrolyse n'est entrée dans le domaine de la thérapeutique que le jour où ceux qui l'ont utilisée ont bien voulu consentir à tenir compte des données qu'étaient loin de négliger dans leurs expériences physiiciens et physiologistes.

CHAPITRE II

Théorie des Ions

Son usage dans l'explication des phénomènes de l'Electrolyse

Malgré les différences toujours si profondes qui existent entre la matière organisée et la matière inorganique, il est reconnu depuis longtemps que la constitution des tissus de l'organisme peut se ramener à celle de solutions salines complexes, dont la résultante peut se comparer à une solution de NaCl à 5‰, du moins en ce qui concerne l'électrolyse de ces tissus. On est alors autorisé à abandonner le terrain physiologique et à entrer dans celui de la physique pure, pour expliquer les modifications produites dans l'organisme par l'ensemble des phénomènes qui caractérisent l'électrolyse.

Dès 1805, frappé par ce fait que les composants d'une solution décomposée par le courant (électrolyte) se dégagent au niveau des électrodes et seulement à ce niveau, et qu'il est impossible d'en constater la libre présence au sein même du liquide, Grotthus avait ébau-

ché une théorie considérée encore aujourd'hui par quelques auteurs comme classique. Pour lui, au passage du courant, les molécules sont décomposées par le courant, puis se reconstituent avec les éléments des molécules voisines en orientant alors ces composants de telle façon que chacun d'eux est tourné vers l'électrode chargée d'électricité de nom contraire. Donc, double phénomène de décomposition et de reconstitution successives des molécules atteintes par le courant et, consécutivement, orientation des composants des molécules. De plus, Grotthus admettait que la molécule voisine de chaque pôle mettait en liberté le composant attiré par ce pôle, l'autre composant se combinant avec celui chargé d'électricité de nom contraire de la molécule voisine : d'où deux courants de sens inverse d'éléments chargés d'électricité de nom contraire.

Cette théorie parut donner à tous une explication suffisante des phénomènes de l'électrolyse, lorsque Clausius en 1857 attira l'attention sur ce fait, que d'après la théorie de Grotthus, la décomposition des deux molécules extrêmes ne pourrait s'effectuer que par l'intervention d'une certaine quantité d'énergie capable de vaincre la force de cohésion des éléments de ces molécules, ce qui aurait supposé, lors du passage du courant, une diminution de l'intensité due à ce travail à effectuer, en plus de la diminution produite par la résistance de l'électrolyte. Or, l'expérience démontre que, même les courants les plus faibles, traversent l'électrolyte en suivant exactement la loi d'Ohm et que, par conséquent, il ne peut y avoir, par le fait même du

passage du courant, d'autre travail produit que celui qui lui est imposé par la résistance qu'il a à vaincre, autrement dit, que le courant ne décompose pas les molécules de l'électrolyte. Force était donc à Clausius d'admettre que ces molécules se trouvaient, sinon en totalité, du moins en partie, déjà dans un certain *état de dissociation avant le passage du courant*, et que celui-ci n'avait d'autre effet que d'orienter et de transporter leurs éléments.

Restait maintenant à expliquer pourquoi certaines solutions étaient plus ou moins facilement électrolysées. L'analogie établie par Van t'Hoff entre les lois des pressions des gaz et les lois des pressions osmotiques, des solutions permit à Arrhénius d'ébaucher une théorie qui explique ce phénomène. Cette théorie est la théorie des ions, le terme d'ions s'appliquant aux composants des molécules. Cette hypothèse repose sur les principes suivants :

1^o Les lois des gaz, de Mariotte, Gay-Lussac et Avogadro, sont analogues à celles des pressions osmotiques formulées par Van t'Hoff.

2^o Lorsqu'on trouve pour une certaine masse d'un gaz ou d'une vapeur une pression supérieure à celle qu'indiquent les lois des tensions, on admet que ces gaz ou ces vapeurs sont en partie ou en totalité dissociés. De même lorsqu'on trouve pour une solution quelconque une pression osmotique plus grande que la pression indiquée par les lois des pressions osmotiques, on peut penser que le corps dissous est dans un certain état de dissociation. Les solutions aqueuses des acides, des bases et des sels sont dans ce cas.

3° On ne trouve ces anomalies que dans les solutions conductrices de l'électricité, c'est-à-dire seulement dans les électrolytes. D'où le nom de *dissociation électrolytique* qui s'y applique.

4° La pression osmotique dépend de la somme des éléments dissociés et des éléments non dissociés.

5° Le nombre des éléments dissociés croît avec le degré de dilution. Quand tous les éléments sont dissociés, la dilution peut aller jusqu'à l'infini sans faire croître la tension osmotique.

Ces principes nous serviront à comprendre l'explication des phénomènes électrolytiques d'après la théorie des ions.

L'électrolyte est donc une solution acide, basique, saline, organique ou inorganique, et de par sa définition même, bon conducteur et constitué d'éléments possédant une certaine tension de dissociation. Dans le cas qui nous occupe, c'est une solution de NaCl à 5 ‰. Ce NaCl, *avant le passage du courant*, est déjà dissocié, en totalité ou en partie, suivant que la dilution est plus ou moins grande, en éléments distincts Na et Cl qu'on nomme des *ions*. Ainsi séparés, ces éléments, au passage du courant, — et le courant ne passera que parce qu'ils sont séparés, — se transporteront aux électrodes; le Na allant à la cathode sera un *cation*; le Cl allant à l'anode, un *anion*. L'important est de voir que le courant *ne sépare pas ces ions* et qu'il ne fait que les orienter, les transporter et se charger de leur polymérisation.

L'électrolyte doit de plus être considéré comme constitué dans sa portion dissociée, par des éléments

portant chacun une charge électrique, *positive* pour les *cations*, *négative* pour les *anions*, toutes ces charges se maintenant réciproquement en présence à l'état statique. Mais dès qu'on y plonge deux électrodes reliées aux pôles d'une source électrique, chacune neutralise peu à peu une certaine quantité d'éléments chargés d'électricité de nom contraire. Ces éléments, en perdant leur charge électrique, perdent droit de cité pour ainsi dire, au sein de l'électrolyte et sont mis en liberté. Mis en liberté, ils se polymérisent pour constituer des molécules solides, liquides ou gazeuses polymères de ces ions.

Done, le premier phénomène qui apparaît dans l'électrolyse, c'est la *polymérisation des ions*. C'est là le véritable *phénomène primaire*.

Mais il peut arriver que les ions, libérés aux électrodes, réagissent ou sur l'électrolyte, ou sur eux-mêmes dans le cas où ces ions sont des radicaux. Ces réactions constituent le groupe dit des phénomènes secondaires. Ainsi dans le cas où l'électrolyte composé des ions Na et Cl les met en liberté sous l'influence du courant, le cation Na se dégage à l'électrode négative. Là il rencontre H²O et par réaction donne :



De même l'anion Cl réagissant, à l'état naissant, sur l'H²O de dissolution donne :



A l'aide de ces données élémentaires, il est maintenant possible de se rendre compte de la façon dont

sont formées les solutions au point de vue de la théorie des ions.

Représentons par M le radical métallique, par R le radical acide, par H le radical hydrogène (métal gazeux) par OH , le radical oxydyle.

Nous en tirons 1° des formules moléculaires (Pionchon) représentant les sels par R^aM^b — les acides par R^aH^b — les bases par $(OH)^aM^b$, a et b étant des nombres entiers; 2° des formules chimiques des ions correspondant aux formules moléculaires, représentant les sels par RM , les acides par RH , les bases par $M(OH)$.

R est un anion, ainsi que OH , puisque ce sont des radicaux électronégatifs. M et H sont des cations puisque ce sont des radicaux électropositifs.

Les symboles complétés seraient donc les suivants :



Notation qui a l'avantage d'indiquer la nature de leurs charges électriques.

De l'ionisation. — L'ionisation est la *dissociation* d'un composé en ses ions.

Or nous savons que cette dissociation, dans le cas d'un électrolyte, pouvait porter sur tout ou partie de la somme des molécules du corps en dissolution. Dans le cas le plus général, elle ne porte que sur une partie. Nous pouvons donc en tirer les conclusions suivantes. Soit n molécules en dissolution dans l'unité de volume de l'ionisant, soit n' molécules dissociées.

Il reste $n-n'$ molécules non dissociées. Il y aura donc (v. formule moléculaire); $n' (a + b)$ *particules ioniques* (Pionchon) au sein de l'électrolyse. La totalité des éléments constitutants de celui-ci sera par suite représentée ainsi :

Molécules non dissociées	$n-n'$
Particules anioniques	$n'a$
Particules cationiques	$n'b$

Somme des particules indépendantes dans la masse liquide :

$$n + n' (a + b - 1)$$

Si on appelle *degré de dissociation* le rapport $\frac{n'}{n}$, le rapport du nombre des particules libres à celui des particules totales sera :

$$A = \frac{n + n' (a + b - 1)}{n}$$

Si maintenant on représente $\frac{n'}{n}$ par p , on a :

$$A = 1 + p (a + b - 1)$$

Donc si aucune molécule n'est dissociée, c'est-à-dire si $n' = 0$, c'est-à-dire encore si la solution ne constitue pas un électrolyte, on aura :

$$\frac{0}{n} = p; p = 0; A = 1.$$

Si au contraire toutes les molécules sont dissociées, on aura :

$$\frac{n'}{n} = p = 1. \quad A = a + b.$$

Conductibilité des électrolytes. — Nous avons vu que le courant ne traversait une solution que lorsqu'elle présentait des ions en liberté au sein de sa masse, puisqu'ils sont les « seuls véhicules de l'électricité » (Hollard). L'électrolyte présente donc une certaine propriété à laquelle s'applique le terme de *conductibilité électrolytique*. Elle est naturellement l'inverse d'une autre propriété de l'électrolyte, qui est sa *résistivité*. C'est donc dire qu'elle est égale à :

$$c = \frac{1}{r}$$

Or, la loi d'Ohm donne ; $r = \frac{e}{i}$. Donc :

$$c = \frac{i}{e}$$

En supposant que e reste constante, la conductibilité d'un électrolyte est proportionnelle à l'intensité du courant. Or $i = q \times \frac{1}{t}$. Donc la conductibilité varie en raison inverse du temps pendant lequel passe le courant et en raison directe de la quantité d'électricité neutralisée à chaque électrode par les ions. Mais la valeur q est proportionnelle à la charge de chaque ion et au nombre de ces ions, et la valeur $\frac{1}{t}$ à leur vitesse de transport. On en conclut donc en définitive que : la conductibilité d'un électrolyte est proportionnelle à la charge, au nombre, et à la vitesse de transport de ses ions.

Pour ce qui est du nombre des ions il varie suivant le degré de dilution jusqu'à un maximum qu'il ne peut dépasser et représenté par la somme $a + b$. Quand

toutes les molécules sont dissociées, c'est-à-dire quand on a : $p = 1$ et $A = a + b$, la conductibilité doit atteindre son maximum. C'est ce que vérifie l'expérience.

Voyons maintenant ce qu'on appelle transport et vitesse des ions.

: *Transport et vitesse des ions.* — Quand on électrolyse le plus grand nombre des sels, il arrive qu'au bout de quelques instants la concentration de l'électrolyte a varié à l'anode et à la cathode. C'est ce qu'on appelle une *électrolyse anormale*, contrairement à l'*électrolyse normale* dans laquelle ne varie point, aux électrodes, la composition de la dissolution. Ainsi, si on électrolyse, à l'aide de deux électrodes en Cu reliées à une source de courant, une solution de SO^4Cu , dans une cuve formée de deux compartiments A (+) et B (—) séparés par une cloison poreuse, au bout d'un certain temps, voici ce qu'on trouve :

Dans le compartiment B, une certaine quantité de Cu s'est déposée sur l'électrode négative. Mais cette quantité est plus grande que la quantité perdue par la partie de la solution contenue dans ce compartiment.

Dans la loge A, une certaine quantité de l'ion SO^4 a été mise en liberté ; mais on trouve dans cette loge une quantité de SO^4 plus grande que celle qui correspond à la mise en liberté des ions Cu en B. Force est donc d'admettre que, dans le premier cas, il y a eu transport des cations Cu de A vers B, et, dans le deuxième cas, des anions SO^4 de B vers A, c'est-à-dire que les cations ont subi un mouvement de translation dans le sens du courant et les anions dans le sens inverse.

Cette découverte donne encore une éclatante confirmation à la théorie des ions, qui admet que les ions sont indépendants au sein de la solution.

Etant donné que les ions subissent ce phénomène de transport sous l'action du courant, on pouvait se demander quelle était la vitesse de translation de ces éléments. Le problème fut résolu par Hitthorf.

Soit v , la vitesse des anions; u , celle des cations; x , la fraction d'équivalent perdue à la cathode; $1-x$, la fraction d'équivalent perdue à l'anode, Hitthorf a trouvé que les vitesses v et u sont entre elles comme les nombres $1-x$ et x , qu'il appelle nombres de transport. Et on a :

$$\frac{v}{u} = \frac{1-x}{x}$$

Pour le même électrolyte, ce rapport $\frac{v}{u}$ est indépendant de l'intensité du courant, quoique les *valeurs absolues* des vitesses varient en raison directe de l'intensité.

La concentration et la température font varier ces valeurs. Une augmentation de température augmente toujours la vitesse de transport des ions.

De plus, Bredig a constaté que, si on remplace, dans un ion complexe, un atome d'un certain poids par un atome plus lourd, la vitesse diminue. Exception est faite, cependant, par le cas de l'O, où, le poids augmentant, la vitesse diminue. Le poids moléculaire des ions exerce donc une certaine influence sur leur vitesse de transport. Enfin, la structure intime de la molécule semble exercer parfois une influence sur la

vitesse des ions. C'est ainsi que deux ions isomères peuvent ne pas avoir la même vitesse de transport.

Il ne nous reste plus à considérer que la charge électrique des ions.

Charge des Ions. — On connaît depuis Faraday qui, dès 1833, bien avant l'apparition de la théorie des ions, énonça cette loi, que les masses d'ions mises en liberté aux électrodes par le courant, sont liées à la quantité d'électricité mise en jeu par ce courant. Cette loi peut encore s'écrire :

« La quantité d'électricité nécessaire à la libération d'un radical quelconque, est égale, pour chaque molécule gramme de ce radical à 96,537 coulombs par valence de ce radical » (Hollard). Ce qui revient à dire, comme Helmholtz, que la même quantité d'électricité libère le même nombre de valences.

De cette loi, on déduit facilement que les ions de même valence sont chargés de la même quantité d'électricité (Ostwald).

Théorie de la dissolution des éléments. — Cette théorie explique, d'après la théorie des ions, comment se dissolvent les corps et comment ils se déposent dans une solution. Supposons qu'on ait une solution d'un sel métallique quelconque, du SO^1Cu , par ex. Plongeons-y une lame de Fe. Ce Fe. ne pourra passer à l'état ionique que s'il reçoit une certaine charge électrique et s'il peut trouver, dans la solution, des ions de charge égale et d'électricité contraire à la sienne. Il s'emparera donc de la charge positive des cations Cu de SO^1Cu , et ces cations Cu perdant, par cela même, droit

de cité dans la solution, se polymériseront et une molécule de Cu se dégagera de la solution. L'anion SO^1 n'a subi, naturellement, aucune modification, puisqu'il a conservé sa charge et qu'il a toujours à côté de lui une égale charge d'électricité de nom contraire.

Tous les métaux, y compris l'H, reçoivent des charges positives, en tant que cations. Les métalloïdes reçoivent des charges tantôt $+$ tantôt $-$.

Ces phénomènes de dissolution d'un corps, c'est-à-dire de passage de l'état moléculaire à l'état ionique, s'accompagnent d'absorption ou de dégagement d'une certaine quantité de chaleur, appelée *chaleur d'ionisation*, au calcul de laquelle Ostwald a consacré quelques travaux.

Voyons, maintenant, comment la théorie des ions explique les courants de polarisation :

Courants de polarisation. — On sait qu'il est facile de constater la présence de ces courants en reliant, après le passage du courant primitif, les deux électrodes à un galvanomètre. A quel phénomène sont-ils dus? Supposons qu'on ait électrolysé un tissu organique avec deux aiguilles de Pt par exemple. Nous savons qu'à l'électrode $+$ se forment des acides et à l'électrode $-$ des bases. Ce sont ces différents composés, formés par les réactions secondaires, qui, tendant à repasser de l'état moléculaire à l'état d'ions, c'est-à-dire d'éléments dissous, et soumis de ce fait à une certaine tension de dissolution, sont la source de ces courants secondaires. Tout le temps que passe le courant primitif, cette tension n'apparaît pas évidente, car elle ne

fait qu'amener une diminution dans la valeur de la tension générale du système. Mais dès qu'on supprime le courant, elle subsiste seule et se manifeste d'une façon nette. C'est là le courant de polarisation polaire. Après l'électrolyse d'un tissu, apparaît un autre courant de polarisation, dit interpolaire. Nous en parlerons plus loin, dans l'étude des phénomènes polaires et interpolaires de l'électrolyse.

Si on nomme E la force électromotrice du courant, e celle du courant de polarisation, R la résistance totale du circuit, et I l'intensité du courant, la loi d'Ohm donne :

$$I = \frac{E - e}{R}$$

$$E = IR + e$$

D'où on conclut que le courant, pour traverser l'électrolyte, et, par conséquent, pour mettre en liberté ses ions, doit posséder une tension supérieure à la tension de polarisation de cet électrolyte. MM. Bergonié et Moure ont montré que, dans le cas qui nous occupe, c'est-à-dire dans le cas d'un tissu comparé à une solution de Na Cl à 5 ‰, cette tension devait être supérieure à 4v184. Cette tension est naturellement égale à la somme des tensions anodique et catodique que Nernst et Glaser sont arrivés à mesurer d'une façon distincte.

Si, maintenant, on veut se rendre compte exactement de la transformation de l'énergie électrique dépensée par la décomposition d'une électrolyte, il suffit de jeter les yeux sur la formule suivante, qui indique la valeur de cette énergie.

$$W = E \times Q$$

$$\text{Mais, } E = ir + e$$

$$Q = it.$$

$$\text{Donc : } W = (ir + e) it = i^2 rt + eit.$$

Cette énergie, comme l'indique M. Hollard, se compose donc de deux valeurs tout à fait différentes au point de vue de l'effet produit. L'une, $i^2 rt$ représente l'énergie nécessaire au transport des ions vers les électrodes : c'est d'elle que dépend, dans une certaine mesure, la vitesse *absolue* de transport de ces ions. L'autre, eit , fait comprendre qu'une portion de l'énergie est employée au travail de polarisation qui s'effectue seulement au niveau des électrodes et qui se compose d'une foule d'effets secondaires dont le plus important consiste dans la libération et la polymérisation des ions.

Telles sont, résumées, les données que fournit pour l'étude de l'électrolyse la *théorie des ions*.

Elle nous permettra de posséder les données théoriques nécessaires pour comprendre facilement tous les phénomènes qui se produisent au cours ou à la suite de l'électrolyse des tissus.

CHAPITRE III

Etude des phénomènes polaires et interpolaires accompagnant l'électrolyse d'un tissu organique

Le passage d'un courant continu, et même d'un courant interrompu comme il l'a été démontré dernièrement, à travers l'organisme, y produit des phénomènes du genre de ceux que nous venons de décrire, chaque fois que sa tension devient supérieure à la tension de polarisation de cet organisme. Mais ces phénomènes sont différents, suivant que le courant est amené aux tissus par des électrodes en platine ou par des électrodes en autres métaux.

Considérons d'abord le cas où on a affaire à des aiguilles ou à des plaques de Pt. Les phénomènes observés et décrits depuis si longtemps par de nombreux auteurs diffèrent suivant que l'on considère l'aiguille + ou l'aiguille —. Puisque l'expérience se réduit en somme à l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl à 5 ‰, nous pouvons prévoir théoriquement ce qui se passera.

Au niveau de l'électrode positive, les anions Cl de

NaCl seront mis en liberté et passeront de l'état ionique à l'état moléculaire.

De même les anions OH et O de H^2O , car Nernst et Glaser, dans leurs études sur les tensions de polarisation anodique et catodique ont montré que toute solution aqueuse contenait non seulement les ions H. et OH. mais encore les ions $2H.$ et O. provenant de la dissociation des molécules d'eau, celles-ci se trouvant dissociées sous la double forme :



Ce qui correspond, somme toute, aux notions chimiques qui considèrent l'eau comme jouant tantôt le rôle de base et pouvant s'écrire comme toutes les bases $H.OH$ suivant la formule générale $M^a(OH)^b$, tantôt le rôle d'acide et pouvant s'écrire $H^2.O$ comme tous les acides suivant la formule générale $H^a.R^o$; l'O y jouant le rôle de radical, comme le Cl dans l'hydracide HCl.

Au niveau de l'électrode négative, les cations Na. H- et $2H$ de $Na\ Cl - H^2.O - H.OH$ se dégageront de la même façon. La théorie des ions nous donne facilement la clé de ce phénomène. A l'anode en effet, arrivent constamment des charges + qui neutraliseront les charges — des anions $Cl-OH-$ et O. Ceux-ci, ayant perdu leur charge, n'auront plus le droit, par définition, de faire partie de l'électrolyte.

De même à la cathode, des charges viendront neutraliser les charges + des cations $Na-H-$ et $2H$. Ceux-ci auront le même sort que les anions et seront exclus de la solution, d'où leur apparition aux électrodes

comme le montre l'observation de ce qui se passe en pratique.

Voilà pour le phénomène physique, électrolytique proprement dit, *primaire*. Mais ces anions et ces cations mis en liberté et à l'état moléculaire réagiront soit les uns sur les autres, soit sur les molécules de l'électrolyte, pour donner naissance à de nouveaux composés dont la formation constitue ce qu'on désigne sous le nom de phénomènes secondaires de l'électrolyse. Théoriquement, à l'électrode —, le Na réagit sur l'eau de dissolution pour former de la soude, mettant ainsi en liberté un atome d'hydrogène.

À l'électrode + les molécules de Cl mises en liberté, se trouvant à l'état naissant, réagissent probablement directement sur l'eau de dissolution pour donner de l'HCl avec mise en liberté d'un atome d'O. Peut être même est-il permis de penser aussi que le Cl exerce encore des actions plus complexes sur les ions O et OH et donne naissance à des composés oxygénés chlorés. En résumé, au pôle + on a mise en liberté de :

Cl - O - OH - provenant de NaCl - H².O - H.OH. (phénomène physique — primaire), et de HCl-O. Egalement de composés oxygénés chlorés (ClOH. ? ClO²H ?) (phénomène chimique secondaire).

Au pôle —, mise en liberté de : Na-2H-H, provenant de NaCl-H².O-H.OH. (phénomène physique primaire) et de NaOH-H. (phénomène chimique secondaire).

Voilà pour la théorie. Si on se place dans le domaine de la pratique, on constate la présence, au pôle +, d'acides et de bulles gazeuses peu nombreuses, au pôle —, de bases et de bulles gazeuses très nom-

breuses, ce qui s'explique aisément, d'après ce que nous venons de voir.

Phénomènes tertiaires. — Mais sont-ce là les seuls phénomènes intéressants?

Ce sont les principaux pour le physicien. Mais pour le physiologiste et le thérapeute, il y a plus. Les acides et les bases ne vont pas rester sans action sur le tissu. Il y a déjà longtemps, Nélaton avait observé dans ses électrolyses la formation « autour de l'électrode + d'un cylindre induré de 12 à 15^{mm} de diamètre, bien circonscrit, tandis qu'autour de l'aiguille — les tissus éprouvaient un ramollissement de même forme. Dans la masse du tissu modifié, il n'aperçut plus ni vaisseaux, ni signes d'organisation. Quant il laissait vivre l'animal il voyait se produire autour des points atteints par le courant tous les phénomènes qui accompagnent l'élimination d'une escarre » (Normand).

Avant Nélaton, Ciniselli employait l'électrolyse pour traiter les anévrysmes par coagulation du sang dans la poche. C'est dire que ces auteurs avaient déjà observé ce que M. Bergonié désigne sous le nom de *phénomènes tertiaires* de l'électrolyse. Plusieurs auteurs se sont occupés de cette question. Parmi eux, citons Perregaux qui en 1892 publia ses « recherches sur les altérations électrolytiques produites par le courant galvanique sur les tissus animaux après la mort », De Tymowski, Gellner, Küttner, et enfin M. Weiss.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'on se sert d'aiguilles ou de plaques de métaux facilement atta-

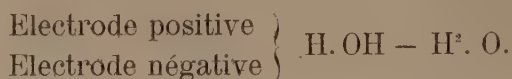
qués par les produits de décomposition pendant les phénomènes dits secondaires. Il se produira divers composés métalliques dont la composition est encore très mal connue à l'heure actuelle. Il semble à peu près certain qu'au pôle $+$ il se forme de l'oxy-chlorure de Cu, dans le cas d'une électrode en Cu. Quant au pôle $-$, les bases altèrent certaines électrodes comme celles d'aluminium par exemple. Ces propriétés ont été beaucoup utilisées particulièrement en Amérique, pour le traitement d'affections utérines diverses. Les discussions du troisième Congrès de l'Association Américaine d'électrothérapie tenu à Chicago en septembre 1893, ont montré que l'emploi d'électrodes métalliques dites solubles en Cu-Fe-Zn tendait à ce moment à se répandre en Amérique. Cette forme de traitement porte le nom d'électrolyse métallique. Les métaux attaqués et transformés en sels solubles sont introduits dans l'organisme par simple transport de leurs ions et produiraient des effets thérapeutiques divers.

Considérons enfin le cas où, comme dans une application de courant galvanique par exemple, l'électrode elle-même, composée d'un tissu spongieux humecté d'eau, constitue un électrolyte, et voyons ce qui se passe.

Phénomènes électrolytiques au niveau des électrodes spongieuses. — Supposons pour plus de simplicité et pour supprimer les phénomènes secondaires au niveau du métal, que celui-ci soit du Pt.

Supposons encore que le liquide dont sont imbibées les électrodes soit de l'eau pure. La constitution ioni-

que de tous les éléments que comprend l'électrolyte est la suivante :



Quels sont les phénomènes primaires qui vont se passer ?

1° A l'anode spongieuse, les masses électriques amenées par l'anode métallique neutraliseront et mettront en liberté les anions O et OH pendant que les cations H et 2H subissant leur transport vers la cathode passeront vers le tissu.

2° Au sein du tissu, les anions O - OH. et Cl de $\text{H}^2\text{O} - \text{H. OH}$ et Na Cl se transporteront hors du tissu vers l'anode spongieuse. De même les cations H^2, H et Na subiront un transport du tissu vers la cathode spongieuse.

3° A la cathode spongieuse, on trouvera un transport des anions O et OH vers le tissu et un transport de cations H et 2H vers la cathode où, recevant des masses égales et de signe contraire de la part du courant, ils seront mis en liberté et se polymériseront.

Quant aux phénomènes secondaires, où se trouve exactement leur siège ? Quels sont ils ? Il nous semble bien téméraire d'oser aborder ces questions. Mais il ne nous semble pas illogique de penser qu'ils trouvent leur siège au niveau de la membrane qui sépare le tissu des électrodes spongieuses comme dans une pile

il est admis qu'ils se produisent au niveau de la paroi poreuse qui contient le dépolarisant. En résumé, il y a donc ici un double transport d'ions :

1° Un transport des ions du tissu *vers* les électrodes, de ses cations *vers* la catode, de ses anions *vers* l'anode.

2° Un transport des ions des électrodes d'un côté vers le tissu, de l'autre vers les plaques métalliques qui leur servent de soutien. Pour ce qui concerne l'électrolyte, on observe :

1° Un courant d'anions de l'électrolyte vers l'anode.

2° Un courant de cations de l'électrolyte vers la catode des électrodes :

3° Un courant d'anions de la catode vers l'électrolyte.

4° Un courant de cations de l'anode vers l'électrolyte.

Ce qu'on peut résumer par le tableau schématique suivant :

Anode métallique	Spongieuse	Tissu	Catode spongieuse	Métallique
	← O.-H ² →		← O- H ² →	
	← OH.-H →		← OH-H →	
		← O- H ² →		
		← OH-H →		
		← Cl-Na →		

Les observations et les expériences de M. Labatut de Grenoble sont venues montrer en pratique, d'une façon très nette, la présence de ces transports d'ions dans toutes ces directions. Ces phénomènes montrent bien à quel point est incomplète la théorie de la cata-

phorèse qui n'admet comme transport d'ions des électrodes vers le tissu, que celui qui s'effectue dans le sens du courant, c'est-à-dire le transport des cations nés à l'anode vers le tissu. M. Labatut a, en effet, montré que le transport des anions nés à la cathode, vers le tissu, non seulement existait, mais encore n'était nullement négligeable puisqu'il peut provoquer le passage dans l'organisme d'animaux soumis à ces expériences, d'une certaine quantité d'un principe toxique, non seulement décelable, mais encore dosable. On sait les applications pratiques qui résultent de ces études. On utilise en effet le transport de ces ions pour faire pénétrer dans l'organisme certains médicaments, par simple application d'un courant galvanique. C'est ainsi que notre collègue le Dr Durand signale dans sa thèse l'usage du courant galvanique par M. Guilloz dans le goitre exophtalmique pour faire absorber à l'organisme du basdowien, une dose d'iode dont l'action thérapeutique s'ajouterait à celle du courant lui-même.

Mais si maintenant nous passons dans le domaine de la pratique courante, nous voyons que l'eau dont sont imbibées les électrodes spongieuses contient toujours des sels de calcium dissous dans cette eau à la faveur de la présence de l'acide CO_2 . Le plus important de ces sels est sans contredit le CO_3Ca qui se trouve dissous sous la forme de bicarbonate de Ca. Les phénomènes secondaires deviennent alors bien plus complexes. Comme le dit M. le professeur agrégé Bordier, à l'électrode $+$ les anions CO_3 de ce bicarbonate vont se transporter vers l'anode métallique et

vont former avec le Cu qui constitue généralement cette électrode, du CO^3Cu . Les cations Ca et H vont se transporter vers le tissu où sans doute les phénomènes secondaires donneront naissance à CaCl^2 , HCl et $\text{Ca}(\text{OH})^2$ par combinaison de ces cations avec les anions Cl et OH provenant de l'électrolyse du tissu. Ces mêmes cations, Ca, au sein même de l'anode spongieuse décomposeront aussi l'eau pour donner $\text{Ca}(\text{OH})^2$. Enfin l'O provenant de cette décomposition se transportant vers l'anode métallique se combinera avec le Cu pour former Cu^2O .

De même à la cathode, les cations Ca se transporteront sur la cathode métallique, donnant, par réaction sur l'eau, $\text{Ca}(\text{OH})^2$, tandis que se libéreront des ions $\approx \text{H}$. En même temps les anions CO^3 se transporteront vers le tissu et se trouvant alors en présence du Na provenant de son électrolyse, formeront du $\text{CO}^3 \text{Na}^2$.

Ces divers et complexes phénomènes expliquent pourquoi en pratique, lorsqu'on presse les électrodes spongieuses reliées au pôle négatif après une application galvanique qui a employé une assez grande quantité d'électricité, on voit sortir un liquide blanchâtre qui n'est autre chose que de l'eau de chaux et pourquoi aussi la partie métallique des électrodes reliées au pôle positif est si facilement détruite puisque constamment le Cu y passe à l'état de Cu^2O et de CO^3Cu .

Phénomènes interpolaires. — Ce qui vient d'être dit permet de comprendre ce qui se passe dans l'électrolyse même du tissu.

Au niveau de la limite de ses différentes parties constituantes, os, muscles, aponévroses, cartilages,

etc, il se produit des phénomènes analogues à ceux que nous avons vu se produire tout à l'heure à la séparation du tissu et des électrodes.

Ces phénomènes secondaires produits à l'intérieur même de l'organisme, bien qu'invisibles pour nous, n'en existent pas moins certainement; car il est impossible que les ions mis en liberté par exemple à la limite d'un cartilage et d'un os par l'électrolyse du cartilage ne réagissent pas chimiquement sur les autres ions, d'une composition tout à fait différente, mis en liberté par l'électrolyse concomitante de l'os.

Ce sont ces phénomènes secondaires interstitiels qui sont la source des courants de polarisation interpolaires.

CHAPITRE IV

De quelques anomalies observées pendant l'électrolyse d'un tissu après le renversement du courant.

Si les phénomènes qui accompagnent l'électrolyse des tissus sont maintenant suffisamment connus pour qu'on puisse en présenter une étude d'ensemble, il n'en est pas de même des phénomènes anormaux qui se présentent, lorsqu'après avoir électrolysé un tissu on renverse le courant.

Ces phénomènes, connus de tous les électrothérapeutes qui ont employé l'électrolyse pour le traitement des tumeurs n'ont cependant, autant que nos nombreuses et vaines recherches bibliographiques nous permettent de l'affirmer, jamais reçu d'explication. M. le professeur agrégé Bordier attira particulièrement notre attention sur ce point et nous fimes, à cette occasion, de nombreuses recherches qui, croyons-nous, permettent de donner de ces phénomènes une explication suffisante.

Voici d'abord dans quelles conditions on les observe.

On a, par exemple, à l'aide de deux aiguilles de Pt opéré l'électrolyse d'un papillome. On sait que dans ces conditions se produisent à l'électrode $+$ des composés acides qui entraînent la formation d'adhérences autour de cette électrode. Quand on veut l'enlever, elle résiste. Le malade souffre. On renverse alors le courant pendant quelque temps, et l'aiguille s'enlève facilement. Mais, chose curieuse, au moment où le courant est renversé, la lecture au milliampèremètre indique, *quoiqu'on n'ait nullement touché au rhéostat*, une intensité plus grande que l'intensité primitive, puis *décroît* pour se maintenir, au bout d'un temps relativement court, et d'une façon permanente, à une valeur presque nulle de 1 à 2 milliampères.

Pour expliquer ces phénomènes, nous nous sommes adressé aux deux méthodes mono et bipolaires, l'électrolyse pouvant s'effectuer selon l'une ou l'autre de ces méthodes suivant qu'on n'utilise qu'une seule ou deux aiguilles. Mais les résultats obtenus dans ces deux cas étant sensiblement analogues, nous croyons pouvoir les confondre en un seul groupe.

Nos expériences ont porté sur du muscle de cheval fraîchement sacrifié. Des électrodes en métaux facilement attaqués par les phénomènes secondaires de l'électrolyse furent d'abord employées, puis des électrodes en Pt, métal inattaquable. Enfin, l'étude de ces mêmes phénomènes produits dans les mêmes conditions sur quelques liquides organiques comme le sang et l'albumine liquide ou coagulée pouvant présenter quelque intérêt, fut également entreprise.

Tissus morts. — On place en tension sur le trajet d'un courant continu :

1° Un rhéostat à liquide permettant d'obtenir une intensité constante ;

2° Un milliampèremètre sensible à $1/10$ de mA ;

3° Un interrupteur renverseur Bertin.

On introduit dans la masse musculaire deux aiguilles de Pt, par exemple. A l'aide du rhéostat on maintient pendant 10 minutes une intensité de 25 mA, ce qui correspond à une quantité d'électricité de $0,025 \times 600 = 15$ coulombs. Durant l'électrolyse se produisent des phénomènes de polarisation mis en évidence par ce fait que pour maintenir constante l'intensité on est obligé, pendant l'expérience de diminuer progressivement la résistance du rhéostat. Les phénomènes polaires se manifestent clairement par l'apparition, au niveau des deux aiguilles, d'une masse considérable de bulles gazeuses que nous avons vues précédemment plus abondantes à la — qu'à la +. Il n'y a aucun compte à tenir des phénomènes de polarisation au sein du liquide du rhéostat, car le courant y passe toujours dans le même sens puisqu'il est intercalé dans le circuit avant l'interrupteur. Immédiatement au moment du renversement du courant on note une intensité supérieure à celle du courant primitif qui de 25 mA est passé à 26 mA, 5. A quoi donc est dû ce phénomène anormal ?

On sait que pendant l'électrolyse se produisent des courants de polarisation polaire et interpolaire de sens inverse à celui — au courant primitif. Il est facile d'évaluer cette intensité en reliant, sans rien déplacer, les deux aiguilles aux bornes d'un milliampèremètre

après l'électrolyse, l'aiguille $+$ étant reliée à la borne $+$. On trouve toujours une intensité d'autant plus grande que la quantité d'électricité employée pour l'électrolyse est plus grande.

C'est ainsi qu'après le passage de 5 coulombs nous avons noté une intensité de 0 mA 2, après 7 coulombs, 0 mA 6, 10 coulombs, 1 mA, 15 coulombs, 1 mA 5. Or, dans une série d'expériences, voilà précisément les chiffres que nous avons trouvés comme indiquant l'augmentation qu'avait subie l'intensité au renversement du courant. Il est donc très naturel de penser que ce phénomène est dû simplement à la présence des courants de polarisation polaire et interpolaire qui, pendant l'électrolyse s'opposent dans une certaine mesure au passage du courant primitif, mais qui, après le renversement, ajoutent leur effet à celui du nouveau. Le tissu électrolysé se comporte comme un véritable accumulateur placé en tension sur le circuit, les courants de polarisation se dirigeant de la nouvelle aiguille positive vers la nouvelle aiguille négative. Nous avons donc ainsi l'explication du premier phénomène observé qui reste toujours le même quelle que soit la nature du métal employé pour les électrodes, que ce métal soit attaqué (Cu-Fe-Zn) ou non (Pt) par les produits mis en liberté aux électrodes par l'électrolyse, ce qui implique l'idée de l'intervention des phénomènes constants produits par l'électrolyse dans tous les cas, au sein même du tissu.

Mais dans certains cas, avons-nous vu, se produit brusquement une chute d'intensité, tantôt régulièrement, tantôt par oscillations, jusqu'à une valeur à peu

près nulle de 1 mA et même moins, phénomène dont l'explication est moins facile à donner que celle du premier. C'est par l'étude comparée de ce qui se passait dans le cas d'aiguilles de métaux ordinaires et dans le cas d'aiguilles de Pt que nous avons cru trouver la solution du problème. Nous exposerons les faits et nous en tirerons les conclusions qui nous ont paru les plus vraisemblables.

Electrolyse avec des aiguilles en métaux attaquables (Cu-Fe.Zn). — Dans nos premières recherches, nous faisons usage d'aiguilles en laiton. Et là nous avons déjà divergence entre les résultats obtenus, suivant l'emploi d'une grande ou d'une faible quantité d'électricité. Après le passage d'une quantité de 15 coulombs, on notait, au renversement du courant, une intensité de 26 mA. 5 correspondant à une intensité primitive de 25 mA. Mais en quelques minutes, cette intensité atteignait une valeur de 1 mA. et s'y maintenait, la chute s'effectuant par oscillations, phénomène qui n'est pas à négliger et qui trouve son explication dans les étincelles nombreuses qui jaillissaient à ce moment entre le tissu et l'aiguille négative. En même temps, les bulles nombreuses qui s'étaient formées à l'aiguille — disparaissaient ainsi que le liquide jaune verdâtre (oxychlorure de Cu) formé à l'aiguille + pendant le passage du courant primitif. Le tout accompagné d'émission de fumée et d'une odeur fort désagréable et caractéristique de chair grillée.

Avec des quantités plus faibles d'électricité au contraire, très souvent l'intensité, après le renversement

du courant atteignait une valeur plus grande que celle du courant primitif puis décroissait, mais ce phénomène n'avait rien de permanent car bientôt on voyait l'intensité augmenter pour atteindre sa valeur primitive. Après l'inversion du courant, pendant le passage vers le minimum d'intensité, disparaissait l'oxychlorure de Cu à l'aiguille + et au moment où l'intensité augmentait de nouveau, apparaissaient au même niveau des bulles gazeuses de plus en plus nombreuses. A l'aiguille — au contraire, disparaissaient les bulles gazeuses et apparaissait bientôt de l'oxychlorure de Cu. Il y a une première conclusion à tirer de ces faits : dans le cas d'aiguilles faites de métaux attaquables, la chute d'intensité secondaire à l'inversion du courant semble se produire d'une façon constante, mais ne persiste pas dans tous les cas c'est-à-dire que parfois l'intensité passe par un minimum variable d'ailleurs dans chaque expérience, pour reprendre ensuite sa valeur primitive et dans d'autres cas, après sa chute se maintient à une valeur presque nulle.

Il y avait là une inconstance surprenante. Des recherches poursuivies alors sur l'électrolyse monopolaire nous firent voir que ce phénomène se produisait presque constamment quand on employait l'aiguille — et rarement quand on employait l'aiguille +, et que dans le premier cas ce qui manquait c'était la formation autour de l'aiguille — d'un liquide qui se formait à l'électrode + (oxychlorure de Cu). Il était donc permis d'en conclure que l'intensité ne se relevait pas parce qu'autour de l'aiguille — manquait un liquide.

Restait à vérifier expérimentalement cette hypothèse. Rien de plus facile. Il suffisait d'observer ce qui se passait dans le cas d'électrode en métal inattaquable, comme le Pt, avec lequel on était sûr de ne pas avoir de formation de produits liquides, mais simplement formation de bulles gazeuses. Or presque jamais en employant les mêmes quantités d'électricité que précédemment, nous n'avons vu l'intensité se relever après sa chute, et celle-ci, comme des courbes nous l'ont montré, se faisait plus brusquement que dans le cas de métaux attaquables. Et pour rendre la vérification plus complète, nous avons plusieurs fois, après le renversement du courant, et la chute de l'intensité, mis une simple gouttelette d'eau au niveau de l'aiguille. Et nous avons eu la satisfaction de voir immédiatement l'intensité regagner sa valeur primitive. Mais si nous croyons avoir pour ainsi dire donné l'étiologie du phénomène, nous n'avons pas encore, jusqu'à présent, essayé d'esquisser sa pathogénie. En quoi importe la présence d'un liquide au niveau de l'aiguille pour le relèvement de l'intensité après sa chute ? Comment donc agit ce liquide ?

En faisant dans les tissus soumis à ces expériences des coupes suivant l'aiguille au niveau de laquelle apparaissent ces phénomènes nous avons pu nous rendre compte qu'autour de l'aiguille existait une sorte de puits profond et sec, à parois indurées et entouré d'une zone jaunâtre de tissu grillé, laquelle était concentrique à une autre zone d'aspect noirâtre ; nous pensons que c'est précisément cette zone de tissu condensé dur et rétracté excentriquement par rapport à

l'aiguille qui constitue la seule résistance considérable au passage du courant, et empêche l'intensité de regagner sa valeur primitive.

La goutte d'eau qui fait changer la face du phénomène, n'a d'autre effet que d'aller imbiber cette portion très résistante et lui rendre, sinon totalement du moins dans une très large mesure, sa conductibilité électrique. Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'on expérimente sur des liquides organiques tels que le sang et l'ovalbumine par exemple.

Sang. — Il s'agit ici du sang défibriné pris frais aux abattoirs. L'intensité employée fut de 30 mA, le temps : 5 minutes, ce qui correspond à une quantité d'électricité de 9 coulombs. Pendant le passage du courant primitif, à l'aiguille + se formaient un caillot dur et adhérent et des bulles gazeuses mais bien peu nombreuses. Ce caillot tire ses caractères spéciaux de l'action des acides formés à cette aiguille. A l'aiguille — au contraire apparaissaient de très nombreuses bulles gazeuses et un caillot très mou et peu adhérent, pouvant facilement se détacher de l'aiguille. Entre ces deux caillots existe la même différence qu'entre la consistance des cicatrices dues à l'électrolyse linéaire + ou —, la première étant dure et rétractile, la seconde molle et extensible.

Dans ces cas, qu'on se soit servi d'aiguilles en Pt ou d'aiguilles en laiton, les résultats furent toujours identiques, bien que fort inconstants. En effet, après l'inversion du courant, toujours on constatait une intensité plus grande que celle du courant primitif.

Mais dans la suite, cette intensité tantôt se maintenait à cette nouvelle valeur d'une façon permanente, tantôt, par de légères oscillations, décroissait légèrement de quelques m.A. seulement, ne tardant pas à regagner sa valeur primitive.

Que les résultats aient été les mêmes avec des aiguilles de Pt qu'avec des aiguilles de laiton, il n'y a là rien qui puisse nous étonner, puisque dans les deux cas nous sommes en présence d'aiguilles baignées par un liquide qui, d'un côté, imbibé constamment les caillots, et de l'autre, vient combler les espaces libres entre les aiguilles et le caillot, au cas où celui-ci vient à s'en séparer par suite de rétractibilité.

Mais ce qui pourrait étonner davantage, c'est l'inconstance des phénomènes observés, malgré la concordance maintenue dans les diverses expériences (même sang, même volume, mêmes aiguilles, même quantité d'électricité, etc.). Il est cependant facile d'en trouver une explication suffisante en songeant à la variété de position, de forme, de longueur, d'épaisseur et de contact du coagulum autour de l'aiguille dans un liquide. Ce coagulum recouvre plus ou moins bien l'aiguille, y est plus ou moins adhérent, s'étale plus ou moins à sa surface, s'accroît plus ou moins en longueur ou en largeur et présente ainsi une épaisseur plus ou moins perméable au courant. Ce qu'il y a de plus important à notre avis, c'est que jamais nous n'avons observé là une chute d'intensité brusque et permanente, ce qui confirme ce que nous disions tout à l'heure pour expliquer les phénomènes observés dans l'électrolyse des tissus morts.

Ovalbumine. — Dans le cas d'électrolyse de l'ovalbumine, ce qui paraît intéressant tout d'abord, c'est le temps très long que met l'intensité à atteindre la valeur qu'on veut lui donner. Ce liquide offre, en effet, une très grande résistance qui diminue considérablement à mesure que passe le courant. Durant l'électrolyse, on note l'apparition à l'aiguille + d'un coagulum très dense et très adhérent, qu'on a même beaucoup de mal à détacher de l'aiguille comme celui qui se forme dans les mêmes conditions dans l'électrolyse du sang. Au sein du coagulum se trouvent quelques rares bulles gazeuses. A l'aiguille — se forment de très nombreuses bulles gazeuses. On ' conçoit qu'étant donné le temps très long que met l'intensité à atteindre sa valeur, il ne soit pas très facile de déterminer exactement la quantité d'électricité employée dans chaque expérience. On ne peut se tenir qu'à une certaine approximation. Nous avons à peu près employé une quantité de 10 coulombs.

Après l'inversion du courant, les phénomènes observés furent très inconstants. Tantôt, rien à noter ; l'intensité conservait sa valeur un peu plus grande que la valeur primitive, fait expliqué déjà par l'action des courants de polarisation. Tantôt, c'était une chute, par oscillations, de 30 mA à 1 mA, accompagnée d'étincelles, d'émission de fumée, de coloration brunâtre de coagulum grillé au niveau de l'électrode anciennement +. Tantôt enfin c'était une diminution d'intensité variable, mais bientôt suivie, en général, au bout d'une minute, d'un retour à la valeur première. Il y avait donc là une inconstance dont l'explication

nous semble la même que celle que nous avons donnée pour les mêmes phénomènes dans l'électrolyse du sang.

Il y avait, d'ailleurs, un bon moyen de trancher la question : c'était de coaguler l'albumine par la chaleur. L'électrolyse de l'albumine solidifiée, effectuée à l'aide d'aiguilles de Pt a présenté, en effet, après l'inversion du courant, les mêmes phénomènes que l'électrolyse des tissus, c'est-à-dire que l'intensité primitivement à 30 mA tombait très rapidement à 2 mA.

De l'étude de ces phénomènes observés à la fois sur le sang défibriné et sur l'ovalbumine, il semble bien ressortir que c'est au coagulum formé autour des aiguilles que revient le rôle principal et qu'il peut expliquer la différence constatée après le renversement du courant entre les phénomènes observés dans l'électrolyse des liquides organiques et ceux qui accompagnent l'électrolyse des tissus.

CHAPITRE V

De la force électro-motrice des courants de polarisation

Nous avons vu qu'au cours d'une électrolyse se produisent deux sortes de courants de polarisation dont les effets s'ajoutent. D'un côté, le courant de polarisation polaire, de l'autre, le courant de polarisation interpolaire, tous deux faisant obstacle au courant employé. Leur intensité est facilement connue puisqu'une simple lecture au milliampèremètre suffit pour connaître leur valeur. Il n'en est pas de même de la somme de leurs forces électro-motrices. Nous indiquerons les diverses valeurs que nous avons trouvées dans plusieurs cas et les conclusions qu'on en peut tirer, puis les méthodes qui peuvent servir à l'évaluation de ces valeurs.

Valeur de la force électro-motrice des courants de polarisation. — Pour connaître cette valeur, il suffit de relier, après l'électrolyse d'un tissu à l'aide d'électrodes spongieuses, ces électrodes aux bornes d'un millivoltmètre qui indique directement en millivolts la force électro-motrice.

On installe en tension sur le circuit d'un courant galvanique :

- 1° Un rhéostat à liquide;
- 2° Un milliampèremètre;
- 3° Deux électrodes spongieuses séparées par une portion de muscle de cheval fraîchement sacrifié.

On prend, comme moyenne, un courant d'une intensité de 30 mA passant pendant 5 minutes, ce qui correspond à une [quantité de 9 coulombs. Puis on interrompt le passage du courant et on relie les deux électrodes aux bornes d'un millivoltmètre.

Dans la moyenne de nos expériences, nous avons trouvé une force électro-motrice de 10 millivolts environ. *Elle décroissait assez brusquement pendant les cinq premières minutes* où elle arrivait à atteindre la moitié de sa valeur primitive puis décroissait plus lentement dans la suite. Au bout d'un quart d'heure, dans une de nos expériences prise au hasard, nous trouvions encore une force électro-motrice de 2 millivolts.

Ces faits montrent que la somme des forces électro-motrices des courants polaire et interpolaire n'est pas à négliger tant au point de vue de sa valeur intrinsèque qu'au point de vue de sa durée.

Dans plusieurs expériences où nous avons employé, à la place des électrodes spongieuses, des électrodes en étain, nous avons observé des phénomènes analogues, avec une force électro-motrice de 10 millivolts, après le passage d'un courant de 15 coulombs.

Voilà pour la force électro-motrice de l'ensemble des courants polaire et interpolaire. Mais il était in-

téressant de se demander quelle est la force électromotrice du courant de polarisation produit au niveau même des électrodes spongieuses, si souvent employées au cours de l'application du courant galvanique. Car, dans ce cas, malgré la faible densité électrique aux électrodes, puisque pour éviter la formation d'escarres, on les emploie les plus larges possible, il n'en existe pas moins des phénomènes électrolytiques très nets.

Nous avons fait passer un courant galvanique à l'aide de deux plaques de Pt d'un décimètre carré de surface à travers une couche de coton humectée d'eau ordinaire de façon à ce que la quantité d'électricité employée soit de 24 coulombs représentant 40 mA passant pendant 10 minutes. Nous avons trouvé une force électromotrice de 7 millivolts, mais une remarque nous parut alors très importante à faire; cette force électromotrice *s'épuisait très vite*, de sorte qu'au bout d'une minute elle était déjà presque nulle.

Or, dans quelles conditions nous étions-nous mis? Nous avons supprimé le courant interpolaire (du moins celui qui est dû au tissu) et nous n'avions que le courant polaire, ou plutôt le courant dû à l'électrode spongieuse. Dans des expériences analogues faites avec du papier à filtrer, nous avons trouvé pour une quantité de 24 coulombs une force électromotrice de 7 millivolts environ et tombant aussi en très peu de temps à une valeur presque nulle.

En opérant avec des électrodes spongieuses ordinaires, c'est-à-dire composées d'une lame de laiton, recouverte de feutre, imbibées d'eau ordinaire, nous

avons trouvé un courant polaire de 5 millivolts pour une quantité de 60 coulombs. Mais chose remarquable, cette force électro-motrice *ne décroissait que très lentement*. Après 10 minutes d'attente, nous trouvions encore 4 millivolts 3. Il y avait donc là une différence notable entre ces deux séries d'expériences. A quoi donc est due cette différence ? Tout simplement à ce fait que dans le cas où nous avons employé les plaques de Pt, il n'existait qu'un courant dû à l'électrolyse de l'eau qui imbibait les électrodes, tandis que dans le second cas, existait en plus un courant dû à l'action des ions mis en liberté sur le métal même de l'électrode qui se laissait attaquer. Dans ce dernier cas, on a affaire à un véritable courant interpolaire, prenant sa source dans l'électrolyte situé entre les deux lames métalliques et en même temps à un courant polaire né au niveau même du métal des électrodes. Ces phénomènes expliquent nettement ce qui se passera maintenant si on intercale un tissu entre les électrodes, c'est-à-dire ce qui se passera si après l'électrolyse on fait intervenir l'action d'un courant de polarisation interpolaire en plus du courant polaire. On a alors en réalité affaire à un double courant de polarisation interpolaire : 1° celui qui naît au sein du tissu animal ; 2° celui qui naît au sein du tissu spongieux des électrodes.

Or, nous avons vu que la force électro-motrice de l'ensemble de ces courants décroissait d'abord brusquement jusqu'à une certaine valeur. C'est qu'à ce moment le courant de polarisation interpolaire s'épuise presque en entier, puis la force électro-motrice décroît

lentement, ce qui est dû à ce qu'il ne subsiste plus alors que celle du courant polaire qui, comme il l'a été indiqué, s'épuise très lentement.

De ces faits, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° En réalité, il existe au niveau des électrodes spongieuses après une application de courant galvanique, un courant de polarisation polaire si le métal est attachable, ce qui est le cas le plus général, et un véritable courant interpolaire analogue à celui qui existe au sein de l'organisme soumis au courant.

2° Le courant polaire, dû à l'action secondaire des ions sur le métal de l'électrode, s'épuise très lentement tandis que le courant interpolaire de l'électrode s'épuise très vite.

Voyons maintenant quelles sont les méthodes qui permettent le plus facilement de mesurer la force électromotrice d'un courant de polarisation.

Mesure de la force électromotrice d'un courant de polarisation. — On peut avoir à déterminer la force électromotrice de la somme des courants polaire et interpolaire ou celle du seul courant interpolaire.

Quand on a effectué l'électrolyse d'un tissu, il suffit, pour avoir la première de ces valeurs, de relier les électrodes aux bornes d'un milliampermètre, qui donne l'intensité de ces courants, et de rechercher, à l'aide du pont de Kohlrausch, la résistance totale du circuit.

On a i et r . D'après la loi d'Ohm on tire facilement e .

Mais quand on veut déterminer la valeur du courant interpolaire seul, on se heurte à de grandes difficultés qui résultent de ce fait qu'il est très délicat d'annuler le courant de polarisation polaire.

M. Weiss est cependant arrivé à la détermination exacte de cette valeur. Voici, résumée, la méthode qu'il emploie :

Méthode de M. Weiss pour la détermination de la force électromotrice du courant interpolaire. — Il plonge les mains d'un sujet dans deux cristallisoirs communiquant avec les pôles d'une source électrique.

De ces cristallisoirs partent des conducteurs en relation l'un avec une des armatures d'un condensateur l'autre avec la terre. La seconde armature du condensateur communique elle aussi avec la terre. Des systèmes de clefs de Morse permettent :

1° De faire passer le courant dans le corps.

2° Après la suppression du courant, de charger le condensateur avec la différence de potentiel du courant de polarisation interpolaire qui existe seul puisqu'il ne se produit pas de courant polaire au niveau de l'eau des cristallisoirs.

3° De décharger le condensateur dans un galvanomètre.

On observe la déviation de l'aiguille de ce galvanomètre pour une différence de potentiel connue v . Soit une déviation angulaire a . Soit maintenant a' la déviation observée dans le cas du courant de polarisation polaire dont on s'occupe. On a :

$$\frac{a}{a'} = \frac{v}{x} \quad \text{d'où : } x = \frac{va'}{a}$$

Cette méthode, employée couramment par M. Weiss, a l'avantage précieux de supprimer le courant de polarisation polaire au niveau des électrodes qui sont remplacées par l'eau des deux cristallisoirs, tout en conservant le courant de polarisation interpolaire. Mais elle ne permet pas de se rendre compte des variations que subit, dans le temps, cette force électromotrice.

Aussi pour la détermination de toute force électromotrice minime, nous avons toujours utilisé, sur les indications de M. Bordier, un nouvel appareil donnant directement en millivolts ou en demi-millivolts la force électromotrice d'un courant.

Du millivoltmètre. — Cet appareil fonctionne absolument comme un milliampèremètre et le principe sur lequel s'est basé le constructeur est le même que celui sur lequel s'appuie la construction du galvanomètre Deprez-d'Arsonval. Un cadre à fil fin enroulé sur un anneau de cuivre amortisseur placé dans un champ d'un fort aimant permanent et d'un noyau de fer doux placé au milieu du cadre enroulé en fil de cuivre, sert à provoquer la déviation de l'aiguille ; des résistances additionnelles servent à tarer l'instrument.

De cette façon, le millivoltmètre s'emploie comme un voltmètre. Dans le premier des cas que nous avons examinés, il est donc inutile d'employer la loi d'Ohm et le pont de Kohlrausch. Il suffit après l'électrolyse de mettre directement en relation avec l'appareil les deux électrodes.

Dans le second cas, le millivoltmètre permet la suppression des manipulations toujours si délicates qu'on est obligé d'effectuer avec le condensateur et le galvanomètre comme dans tous les cas où on veut déterminer une force électromotrice de faible valeur.

CONCLUSIONS

I. — Pendant l'électrolyse des tissus animaux, il s'effectue un transport double d'ions, les cations allant vers la cathode, les anions, vers l'anode.

II. — L'étude des phénomènes polaires et interpolaires dans les cas de la galvanisation montre que les phénomènes secondaires se passent d'un côté au niveau du métal qui sert de soutien aux électrodes, de l'autre, à la limite du tissu et des électrodes. Par analogie, on en déduit ce qui se passe à l'intérieur même de l'organisme, au niveau des différents tissus dont il est constitué.

III. — Les anomalies que nous avons étudiées après le renversement du courant dans l'électrolyse des tissus ou liquides de l'organisme sont dues aux effets tertiaires de l'électrolyse au niveau des électrodes sur ces tissus ou ces liquides. L'inconstance des phénomènes, dans certains cas, tient à la présence d'un liquide imbibant le coagulum et lui rendant partiellement ou en totalité sa conductibilité.

IV. — La force électro-motrice des courants de polarisation polaire et interpolaire consécutifs à la galvanisation varie suivant la nature du métal des électrodes spongieuses. Il existe toujours une valeur constante qui est celle du courant interpolaire. Les variations s'expliquent par l'action des phénomènes secondaires sur le métal, cette action étant nulle dans le cas du platine et plus ou moins intense dans les cas de métaux attaquables.

V. — La comparaison de ce qui se passe dans le cas de métaux attaquables et du platine permet de penser que la force électro-motrice du courant interpolaire s'épuise très vite, contrairement à celle du courant polaire qui persiste très longtemps.

VI. — Pour la mesure de la force électromotrice de ces courants de polarisation, le millivoltmètre que nous avons utilisé est d'une grande commodité.

VU :

Le Président de la Thèse,

A. PONCET.

VU :

Pour le Doyen, l'Assesseur,

LACASSAGNE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 10 décembre 1902

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

G. COMPAYRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

Archives d'Electricité médicale de 1893 à 1902.

BORDIER. — Précis de Physique Biologique. Paris 1899.

— — — Précis d'Electrothérapie. 2^e édition, 1902.

HOLLARD. — La théorie des Ions et l'Electrolyse.

PIONCHON. — Leçons d'Electricité Industrielle.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER. — Entrée de l'électrolyse dans la pratique électrothérapique.....	11
CHAPITRE II. — Théorie des ions.....	15
CHAPITRE III. — Etude des phénomènes polaires et interpolaires accompagnant l'électrolyse d'un tissu organique	29
CHAPITRE IV. — De quelques anomalies observées pendant l'électrolyse d'un tissu après le renversement du courant.....	39
CHAPITRE V. — De la force électro-motrice des courants de polarisation.....	50
CONCLUSIONS.....	59
BIBLIOGRAPHIE	61
